

REAKTIONSMCHANISMEN DER EXOELEKTRONENEMISSION UND
DEREN ANWENDUNGEN IN DER MEDIZIN AUF DIE ZAHNHART-
SUBSTANZ UND DAS KOLLAGENE GEWEBE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereiches Physik

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Ulrich Gehm
aus Halle/Saale

1977

Marburg/Lahn 1976

REAKTIONSMCHANISMEN DER EXOELEKTRONENEMISSION UND
DEREN ANWENDUNGEN IN DER MEDIZIN AUF DIE ZAHNHART-
SUBSTANZ UND DAS KOLLAGENE GEWEBE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereiches Physik

der Philipps-Universität Marburg/Lahn



Vorgelegt von
Ulrich Gehm
aus Halle/Saale

Marburg/Lahn 1976

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am	4. April 1977
Tag der mündlichen Prüfung am	2. November 1977
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Wolter
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. J. Stuke



Inhaltsverzeichnis

Einleitung	Seite 2
Geschichtliches	3
Auswahlkriterien für die untersuchten Substanzen	3
Meßvorrichtung zum Nachweis der Exoelektronen	4
Bisherige theoretische Modellvorstellung der Exoelektronenemission bei Ionenkristallen	5
Meßaufbau	7
Ermittlung der Energieverteilung optisch stimulierter Exoelektronen	9
Bestimmung der Energieauflösung der Versuchsanordnung mit Fotoelektronen	10
Messung der Energieverteilung optisch stimulierter Exoelektronen	12
Austrittsverzögerungen bei der Exoelektronenemission	14
Deutung der gefundenen experimentellen Ergebnisse am Bändermodell	17
Messungen an einem natürlichen Mineral, dem Zahnschmelz	24
Übergang zu nichtkristallinen, organischen Gewebestrukturen, dem Kollagen	32
Ausblick	36
Literaturverzeichnis	37
Anhang: Abbildungen der Meßvorrichtungen	38

Einleitung

Die spontane, thermisch und optisch stimulierte Emission von Elektronen aus Festkörpern, die zuvor mit kurzweiliger Strahlung (UV- und Röntgenstrahlung) angeregt wurden, wird nach ihrem Entdecker "Kramer-Effekt" genannt; die emittierten Elektronen werden als Exoelektronen bezeichnet. Der Effekt ist an Volumen- und Oberflächenfehlstellen gebunden, wie sie in jedem nicht idealen Festkörper zu finden sind. In zahlreichen Veröffentlichungen beschreibt J. Kramer seine Entdeckung und deren Anwendungsmöglichkeiten. Der Verfasser der vorliegenden Arbeit hat sich die Aufgabe gestellt, die physikalischen Grundlagen der optisch stimulierten Exoelektronen zu erweitern und ihre Anwendung für den medizinischen Bereich aufzuzeigen. Als medizinische Untersuchungsobjekte dienten Zahnschmelz (*Substantia adamantina*) und Sehnengewebe (*Ligamentum patellae*).

Geschichtliches

Bereits 1896 kannten Elster und Geitel den induzierten Fotoeffekt bei durch Kathodenstrahlen verfärbten Alkalihalogenidkristallen [1]. H. Curie [2] beschreibt eine besondere Art von sekundärer Radioaktivität, wenn er Material in die Nähe von Radium brachte. Auch Rutherford und andere Experimentatoren hatten ähnliche Ergebnisse. Die Leitfähigkeit von Natriumchlorid nach Röntgenbestrahlung in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge wird eingehend von W.C. Röntgen [3] beschrieben. Pohl [4] führte diese Erscheinung auf Gitterfehlstellen in den Kristallen zurück.

Der Geigerzähler ist der einfachste Indikator zum Nachweis einzelner geladener Teilchen. Mit diesem Zählertyp untersuchte J. Kramer die gesamte Vielfalt der Erscheinungsformen der Exoelektronenemission (EEE) nach Röntgenbestrahlung und wies auf die enge Verwandtschaft zur Lumineszenz hin. In seinen Arbeiten [5,6] beschreibt er ausführlich die EEE nach thermischer (TSEE) und optischer (OSEE) Stimulierung wie auch nach tribo- und chemostimulierten Exoelektronen (EE). Dabei fand er auch, daß die Temperatur bzw. die Wellenlänge, die die maximale EEE stimuliert, kristalltypisch ist und ein Erkennungsmerkmal für die vorliegende kristalline Substanz darstellt. Heute wird der Effekt der EEE hauptsächlich für die gleichfalls von J. Kramer entwickelte Exoelektronendosimetrie von Röntgenstrahlen angewendet [7]. Die von Kramer entwickelten Meßmethoden werden dabei mit geringen Modifikationen international benutzt.

Auswahlkriterien für die untersuchten Substanzen

Ionenkristalle liefern nach vorheriger Anregung die höchste Ausbeute an Exoelektronen. Aus der Vielzahl der Kristallver-

bindungen lassen sich immer besonders geeignete für die jeweiligen Untersuchungsverfahren herausuchen. Strontiumsulfat (SrSO_4) ist sehr exoelektronenaktiv und über einen weiten Spektralbereich mit sichtbarem Licht zu stimulieren. Calciumsulfat emittiert noch EE bei Stimulierung mit dem roten Licht (650 nm) von Leuchtdioden.

Den Versuchsbedingungen nicht mehr anpaßbar ist die Auswahl der organischen Substanzen. Die Knochenhartsubstanz besteht hauptsächlich aus Calcium-Phosphatverbindungen - dem Apatit. Synthetisch erzeugter Hydroxylapatit ist kommerziell erhältlich. Im Zahnschmelz kommt dieser Apatit - neben Fluorapatit - besonders rein und für Untersuchungen leicht zugänglich vor. Die Zerstörung dieser Kristalle an der Zahnoberfläche ist eine weitverbreitete Krankheit, Karies. Von der Kristallstruktur her steht der Apatit zwischen den Kristallen mit reiner heteropolarer und denen mit reiner homöopolarer Bindung. Dieser Umstand ist für die folgenden Versuche reizvoll, da bisher nur reine Ionenkristalle auf ihr exoelektronenaktives Verhalten untersucht wurden. Daß sogar rein organische, nicht kristalline Substanzen wie das Sehngewebe (Kollagen) EEE zeigen, überrascht zunächst. Das Kollagen unterliegt in unserem Körper einer altersbedingten Vernetzung seiner Fasern und hat einen geringen Stoffwechsel. Als Kniescheibenband ist es nahezu fettfrei und läßt sich leicht präparieren.

Meßvorrichtung zum Nachweis der Exoelektronen

Ein offener Geigerzähler befindet sich mit dem metallenen Probenhalter in einem Vakuumgehäuse (Abb. 2). Für die optische Stimulierung ist er mit einem Fenster abgeschlossen. Die thermische Stimulierung erfolgt in einer Heizwicklung unter dem Probenhalter. Mit einer solchen Anordnung können TSEE- sowie OSEE-Spektren aufgenommen werden.

Nahezu sämtliche bisher erschienen Veröffentlichungen befassen sich mit der TSEE und nur wenige mit der OSEE. Dabei wurden offensichtlich die Vorteile der OSEE übersehen. Zu einer thermischen Energie gehört immer eine Maxwell'sche Verteilung, während die Energieverteilung bei optischer Stimulierung mit Farbfiltern und Interferenzfiltern bis hin zu durchstimmbaren Lasern nahezu beliebig schmalbandig gehalten werden kann. Hinzu kommt, daß die Strahlungsenergie durch die zugehörige Wellenlänge beim Licht einfacher und exakter zu bestimmen ist als bei thermischer Energie, noch dazu, wenn sie durch Medien - wie den Probenhalter - transportiert wird. Auch ist die Bestimmung der Lichtenergie besser reproduzierbar als die der thermischen Energie bei vorgegebener Geometrie.

Diese Vorteile und die Tatsache, daß die Zahnhartsubstanz durch organische Einschlüsse sowie das Sehgewebe bei Temperaturen über 80 °C zerfallartige Erscheinungen (Dunkelfärbung) zeigen, begründen, warum in dieser Arbeit nur die OSEE benutzt wird.

Bisherige theoretische Modellvorstellung der EEE bei Ionenkristallen

Zu Beginn dieser Arbeit lag folgendes von A. Bohun sowie A. Scharmann [8] gegebene Bändermodell der EEE vor. Dies orientiert sich weitgehend an der Lumineszenz bei Alkalihalogeniden. Durch Anregung mit UV- oder Röntgenstrahlen wird ein Elektron aus dem Valenzband in das unbesetzte Leitungsband gehoben. Aus dem Leitungsband (LB) kann es auf einen Aktivator zurückfallen und seine überschüssige Energie als Licht abgeben; das ist Lumineszenz (L). Durch zusätzliche Energiezufuhr, wie Lichteinstrahlung oder thermische Energie, kann aber auch das Elektron aus dem LB direkt emittiert werden -

also eine direkte EEE.

Das Elektron kann auch von einer Haftstelle dicht unterhalb des LB eingefangen werden. Seine Restenergie wird als thermische Energie an den Kristall übertragen. In der Haftstelle kann es über lange Zeiträume gespeichert werden und durch Zufuhr von Licht und Wärme schließlich emittiert werden. Leider wird mit diesem

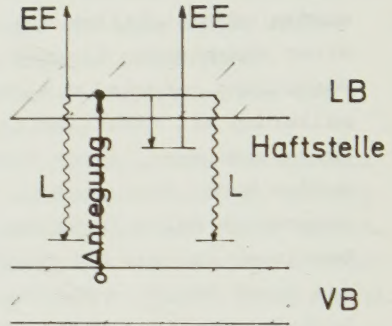


Abb. 1 Einfaches Bändermodell

Modell nur ein kleiner Teil der EEE erklärt. So sind

Metalloxyde ebenfalls exoaktiv, nicht aber reine Metalle. Mit Hilfe der EEE kann z.B. der zeitliche Verlauf der Oxydation einer frisch aufgedampften Chromoberfläche nachgewiesen werden. Auch reine, künstlich hergestellte Alkalihalogenidkristalle zeigen keine EEE. Nachdem sie mit Wasser in Berührung gekommen sind, sind sie jedoch exoaktiv. Ganz allgemein läßt sich die EEE erhöhen, wenn die Substanz vor ihrer Anregung mit Wasser benetzt war. In [9] verweist A. Bohun auf die EEE aus Oberflächenadsorptionszentren; er kann aber nicht erklären, ob es nur Elektronen oder auch Ionen sind, die emittiert werden. In neuester Zeit, also nach Abschluß meiner Messungen, sind als Emissionszentren für EE von M. Euler [10] an BeO-Oberflächen Sauerstoffadsorptionszentren identifiziert worden. Welche grundlegende Bedeutung den Adsorptionszentren bei der EEE zugeordnet werden muß, zeigen die folgenden Experimente.

Meßaufbau

Der Geigerzähler mit auswechselbarem Probenhalter und der Linse als Fenster ist eine mäßig vakuumdichte Einheit. Der einstellbare Präzisionsmeßspalt bestimmt die Durchlaßbreite des über ihn mit einer Mikrometerspindel verschiebbaren Interferenzverlauffilters (B 60 von Schott). Ein Hohlspiegel und ein Kondensor konzentrieren das Licht einer Halogenlampe (12 V/50 W) auf das Filter. Ein regelbarer Spannungskonstanter versorgt die Lampe.

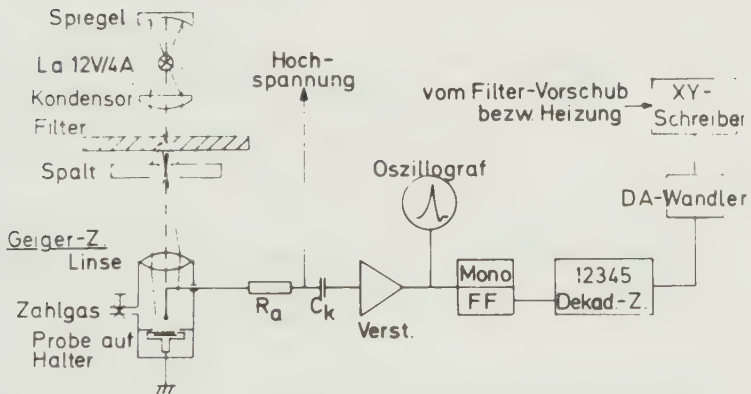


Abb. 2 Strahlengang und Blockschaltbild

Bei einer Spaltweite von 0,2 mm reicht der nutzbare Wellenlängenbereich des Verlauffilters vom Rot- bis zum nahen UV-Licht (790 nm bis 380 nm). Die zugehörige Intensitätsverteilung ist mit einer an Stelle des Probenhalters befestigten Thermosäule vermessen worden und in Abb. 3 wiedergegeben. Um eine zu hohe Erwärmung des Interferenzfilters und des Geigerzählers zu vermeiden, genügt es, die Wärme mit einem kleinen Ventilator abzuführen.

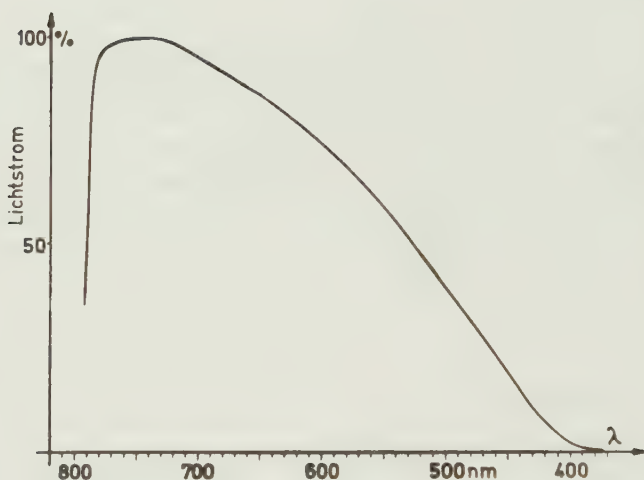


Abb. 3 Intensitätsverteilung als Funktion der Wellenlänge

Als Zählgas dient ein Gemisch aus 90 % Argon und 10 % Äthylen bei einem Druck von 70 Torr. Die erforderliche Hochspannung (0,7 kV bis 1,3 kV) wird über einen Sperrschwinger erzeugt - ähnlich der Hochspannungsversorgung in Fernsehempfängern - und gleichgerichtet. Der Impuls vom Zählrohr bewirkt am Außenwiderstand (R_a) einen Spannungsabfall. Diese Spannungsänderung wird über einen Koppelkondensator (C_k) einem Linearverstärker zugeführt, der gleichzeitig als Impedanzwandler wirkt. Der so verstärkte Impuls wird mit einem Kathodenstrahloszillographen kontrolliert und über einen Impulsformer in einem Digitalzähler registriert. Auf dem Oszillographenschirm werden die Impulse visuell überwacht und durch Nachregeln der Hochspannung auf konstanter Höhe gehalten. Diese Kontrolle garantiert, daß der Arbeitspunkt des Geigerzählers konstant gehalten wird und Veränderungen in ihm - wie Funkenüberschlag, Fremdgaseinbruch, Gasaufzehrung und Erwärmung - sofort an der Impulsform er-

kannt werden. Mit einem Digital-Analogwandler kann die Y-Koordinate eines Schreibers gesteuert werden, während die X-Achse vom Verlauffiltervorschub oder der Heiztemperatur vorgegeben wird. Das theoretische Auflösungsvermögen eines so betriebenen Geigerzählers liegt bei 15000 Imp.s^{-1} , die jedoch durch die Ionenrückwirkung auf die Probenoberfläche nicht erreicht werden. Die dennoch erreichbaren Zählraten liegen um den Faktor 3 höher als die höchste hier vorkommende Zählrate bei den Alkalihalogenidkristallen und um den Faktor 100 bei Zahnhartsubstanz und dem Sehengewebe. Um überhaupt emittierbare Elektronen zu bekommen, müssen diese aus dem Valenzband (VB) der jeweiligen Substanz mit energiereicher Strahlung herausgelöst werden. Diese Aufgabe übernimmt eine kleine Weichstrahl-Röntgenröhre oder eine UV-Lampe. Die Röntgenröhre wird über einen Spannungskonstanter (0 - 30 kV/100 mA) versorgt, während die UV-Lampe über einen Vorwiderstand direkt am Lichtnetz betrieben wird. Bei der Anregung mit UV-Licht ist zu beachten, daß die Lampe nur in 10 s dauernden Intervallen zu betreiben ist, da bei längerer Brenndauer der Anteil an sichtbarem Licht so stark zunimmt, daß während der Anregung bereits optisch stimuliert wird. Hierdurch wird die spätere Ausbeute an stimulierten EE stark herabgesetzt.

Ermittlung der Energieverteilung optisch stimulierter Exoelektronen

Da über die Energieverteilung von Exoelektronen nur wenige Ergebnisse vorlagen, wurde sie näherungsweise mittels einer einfachen Gegenfeldmethode aufgenommen. Über der Probe ist in 1 mm Abstand ein Metallgitter angeordnet, das mit einer Gegenspannung belegt wird. Die optische Stimulierung erfolgt über Interferenzfilter. Die EE emittierende Substanz ist SrSO_4 mit Graphit im Gewichtsverhältnis 1:1 gemischt. Der Zusatz von

Graphit bewirkt eine Ableitung der Ionenrückkopplung durch den Geigerzähler und verhindert störende Aufladungen, die die EEE total unterdrücken können.

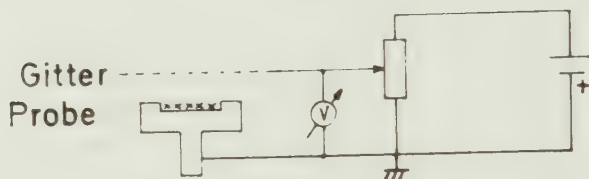


Abb. 4 Gegenfeldanordnung

Bestimmung der Energieauflösung der Versuchsanordnung mit Fotoelektronen

Mit Fotoelektronen aus einer Magnesiumprobe wurde der Energieanalysator getestet. Statt des Probenhalters befindet sich eine Magnesiumscheibe mit frisch abgedrehter Oberfläche unter dem Kupfergitter von 0,0750 mm Maschenweite. Mit einer UV-Lampe und Interferenzfiltern von 330,5 nm und 311 nm Transmission werden die Fotoelektronen ausgelöst. Die langwellige Grenze für Fotoelektronenemission bei Magnesium beträgt 335 nm [11]. Da die Potentialdifferenz zwischen Magnesium und Kupfer fast 0,8 V ist, muß eine positive Spannung an das Kupfergitter gelegt werden, um Elektronen in den Geigerzähler zu bekommen. Die maximale Energie der Elektronen bei 330,5 nm Wellenlänge beträgt 0,05 eV; bei 311 nm haben die Elektronen eine Energie von 0,28 eV. Die theoretische Energiedifferenz zwischen den beiden Kurven in Abb. 5 müßte 0,23 eV beim 50 %-Wert sein. Der Kurvenverlauf in der folgenden Abbildung ist praktisch kantenförmig. Daß ohne Feld schon Elektronen registriert wer-

den, liegt hauptsächlich an der natürlichen Radioaktivität und nicht am Durchgriff der Zählerrohrspannung durch das Gitter.

Für eine zylindrische Anordnung berechnet [12], erhält man für den Durchgriff D:

$$D = \frac{a}{2\pi H} \cdot \ln \frac{a}{2\pi r_0}$$

mit a = Abstand der Gitterdrähte, H = Abstand Anode-Kathode und r_0 = Radius der Gitterdrähte. Für den vorliegenden Fall sind die Zahlenwerte: $a = 0,075$ mm, $r = 0,05$ mm, $H = 10$ mm. Hiermit ergibt sich der Durchgriff zu $0,5$ ‰. Man sieht also, daß der Durchgriff vernachlässigbar klein ist. Wenn auch die hier benutzte Anordnung keine zylindrische Geometrie hat, so stellt sie doch ein Segment einer solchen in erster Näherung dar.

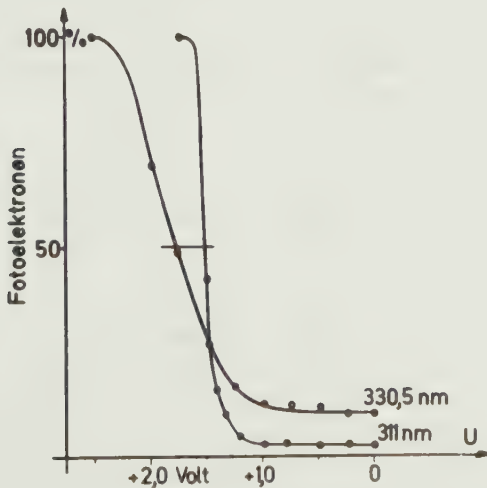


Abb. 5 Fotoelektronen

Da die Elektronen aus den oberhalb der Fermikante liegenden Flächen herauskommen, müßte ihre Energieverteilung der Maxwell-Boltzmann'schen entsprechen [13]

$$\frac{dN}{dE} \sim \sqrt{E} \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

Daß die ermittelten Verteilungsfunktionen nicht nach diesem Gesetz verlaufen, liegt an den nicht zu vernachlässigenden Stößen der Elektronen mit dem Zählgas bei 70 Torr Druck und einer Temperatur von 20 °C. Doch kommt die Energiedifferenz der Elektronen bei den beiden Anregungsenergien recht gut heraus. Der Mittelwert der Energieverteilung ist der 50 %-Wert. Hier beträgt die Differenz der Verteilungsfunktionen 0,25 V; d.h. für die Energiedifferenz 0,25 eV. Verglichen mit dem theoretischen Wert von 0,23 eV Energiedifferenz, ist das Auflösungsvermögen besser als 0,03 eV. Für die Einfachheit des Aufbaues ist dies ein recht günstiger Wert. Versuche mit Mehrgitter-Analysatoren erbrachten keine genaueren Ergebnisse, hatten aber als Nachteil eine geringe Quantenausbeute. Die verschiedenen gekreuzten Gitter absorbierten und reflektierten das eingestrahlte Licht sehr stark.

Messung der Energieverteilung optisch stimulierter Exoelektronen

Als exoaktive Substanz für die Energieverteilung der EE ist Strontiumsulfat ausgewählt worden, da es - einmal mit Röntgenstrahlen angeregt - bei recht unterschiedlichen Wellenlängen EE emittiert. Die mit einem Präzisionspotentiometer von 10 kΩ einstellbare Gitterspannung wird mit einem Feldeffektvoltmeter gemessen. Dieses Voltmeter hat einen konstanten Eingangswiderstand von 40 MΩ.

Bei drei verschiedenen Stimulationsenergien ist die EE als Funktion der Gegenspannung bestimmt worden (Abb. 6). Die den

Wellenlängen entsprechenden Energien sind: 400 nm entspr. 3,10 eV, 464 nm entspr. 2,67 eV und 506 nm entspr. 2,45 eV. Das Gitter ist dasselbe wie bei den Versuchen mit Photoelektronen. Es besteht aus Kupferdraht und hat eine Maschenweite von 0,075 mm. Zehn Sekunden Zähldauer pro Gegenspannungspunkt bewirkt noch kein erkennbares Ausleuchten der Probe. Im nachfolgenden Diagramm ist die Zählrate bei kurzgeschlossenem Gitter gleich 100 % gesetzt.

Die mittlere Energie der EE beträgt 0,12 eV nach Abb. 6. Trotz der unterschiedlichen Stimulationsenergien ist die Energieverteilungsfunktion konstant. Die auftretenden Abweichungen sind Fehler in der Reproduzierbarkeit der elektrischen Größen des Meßaufbaues.

Ein nachfolgender Versuch mit einem V2A-Stahlgitter ähnlicher Maschenweite (Abb. 7) ergibt eine nahezu deckungsgleiche Kurve, obwohl das Kontaktpotential von Eisen fast 1,0 V höher als das des Kupfers ist. Auch hier sind die Abweichungen nur meßaufbaubedingte Fehler.

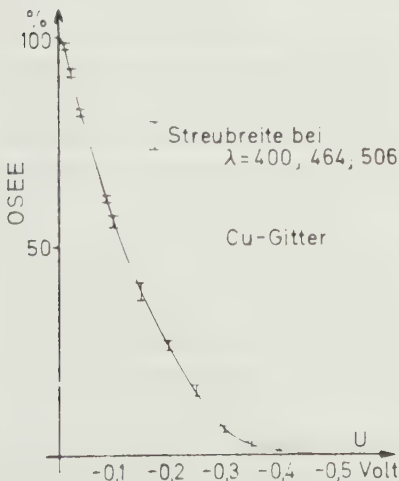


Abb. 6 Energieverteilung am Kupfergitter

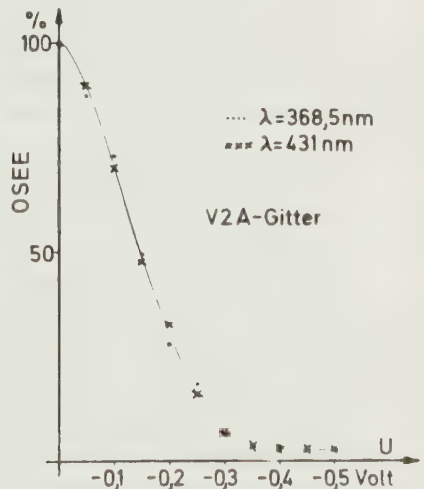


Abb. 7 Energieverteilung am V2A-Stahlgitter

Die Differenz der Stimulierungsenergien von knapp 0,4 eV zwischen den Wellenlängen von 368,5 nm und 431 nm bewirkt, wie in Abb. 7 ersichtlich, auch keine Änderung der Verteilungsfunktion. Die mittlere Energie der EE ist in Abb. 7 0,14 eV, also 0,02 eV höher als in Abb. 6. Diese 0,02 eV Energieabweichung stellt einen Fehler von weniger als 15 % dar. Berücksichtigt man, daß der bei der Fotoemission gefundene Fehler 0,03 eV ist, so liegt die mittlere Energie der EE beim SrSO_4 zwischen 0,10 eV und 0,17 eV bei 20 °C. In der Größenordnung stimmt dieser Bereich recht gut mit Messungen von H.E. Fischer an Aluminium-Oberflächen mit dünner Oxydhaut und U. Brunsmann an K_2SO_4 [14,15] überein. Bei 20 °C lagen deren mittlere Energien der EE - gleichgültig, ob thermisch oder optisch stimuliert - zwischen 0,15 eV und 0,20 eV.

Austrittsverzögerungen bei der Exoelektronenemission

Nach den bisherigen Ergebnissen, die auf einen anderen Auslösemechanismus der EEE gegenüber dem Fotoeffekt schließen lassen, lag der Verdacht nahe, daß die EE bei ihrer Emission über mehrere Stufen laufen müssen. Darum wurde eine Anlage aufgebaut, die es gestattet, die Verzögerungszeit zwischen stimulierendem Lichtquanteneinfall und emittierten EE zu messen.

Zwei Photonen pro Flächen- und Zeiteinheit gleiche Lichtimpulse, deren Folge variabel ist, stimulieren die Probe. Jeder Lichtimpuls für sich erzeugt eine bestimmte Anzahl Exoelektronen. Abb. 8 zeigt schematisch den zeitlichen Ablauf der Lichtimpulse mit der zugehörigen EEE. Erscheint nun der zweite Lichtimpuls, bevor die Wirkung des ersten abgeklungen ist (Abb. 9), so erhöht sich die Gesamtzahl der EE über dem Doppelimpuls. Die Folgezeit τ ist damit gleich der Verzögerungs-

zeit der EEE im Kristall.

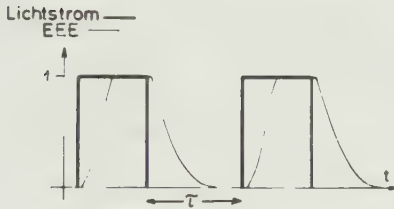


Abb. 8



Abb. 9

Die Lichtimpulse werden mit Lumineszenzdioden realisiert. Ihre Anstiegszeit ist kürzer als 10 ns, so daß die in Abb. 8 und 9 dick gezeichneten Rechteckimpulse im Verhältnis zur gesamten Dauer des Vorganges erreicht werden. Die Steuerung der Leuchtdioden erfolgt über eine TTL-Logik der Serie SN 74.... Über eine Torschaltung wird der erste Multivibrator manuell gestartet (Abb. 10). Über weitere Tore, einen Impedanzwandler und eine Umkehrstufe sowie Schalttransistoren werden die Leuchtdioden gesteuert. Um Unterschiede im Durchbruchverhalten der Dioden auszugleichen, werden sie einzeln getastet. So ist es möglich - um höchste Leuchtdichte zu erzielen -, die Leuchtdioden mit ihrer maximal zulässigen Belastung zu betreiben. Der zweite Multivibrator ist mit einer variablen RC-Kombination versehen. Sie bestimmt die Folgefrequenz des zweiten Lichtimpulses, der wiederum vom dritten Multivibrator über dieselbe Ansteuerung und Dioden erzeugt wird. Die Leuchtdauer der Impulse ist mit 70 μ s so lang bemessen, daß jeweils sicher eine bestimmte Anzahl von EE emittiert wird. Die im Geigerzähler registrierten Elektronen gelangen über einen Vorverstärker auf einen Oszillographen. Dessen Zeitbasis wird von der Leuchtdiodensteuerung getriggert. Mit einer Kamera werden die Impulse vom Leuchtschirm photographisch registriert. Um den Verlust an Lichtstrom so gering wie möglich zu halten, sind die Dioden

unmittelbar über der Probe im Zähler angeordnet.

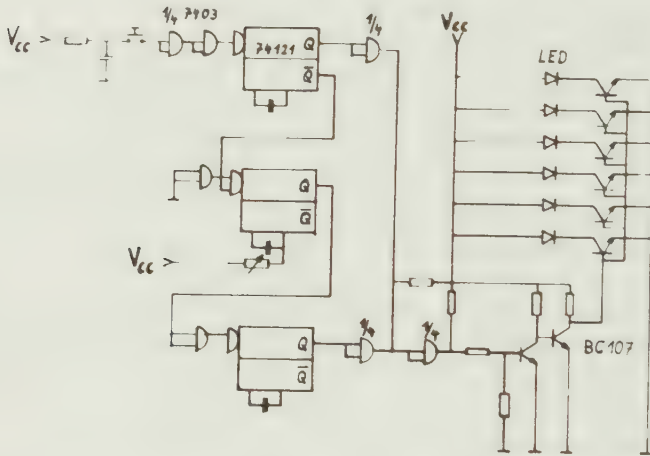


Abb. 10 Schaltbild des Doppel-Lichtimpuls-Generators

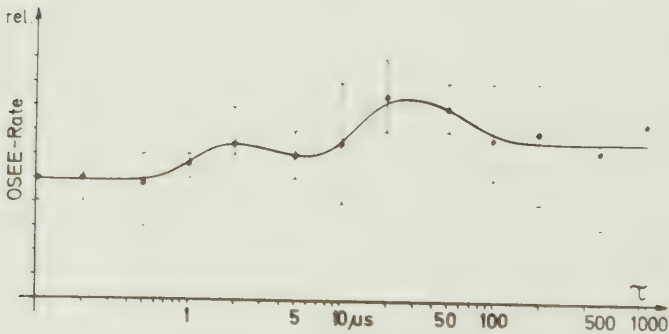


Abb. 11 OSEE in Abhängigkeit der Folgefrequenz

Getempertes CaSO_4 läßt sich noch gut mit dem roten Licht der Luminenzdioden (650 nm Wellenlänge) bei 20 °C stimulieren. Aus Vorversuchen wurde ermittelt, daß bei Folgezeiten von

≥ 1 ms kein Effekt zu beobachten war. In Abb. 11 ist auf der Abszisse die Pausenzeit τ in μs logarithmisch aufgetragen. Außer dem Mittelwert aus den verschiedenen Meßreihen sind die Extremwerte als kleine Querbalken eingetragen. Die OSEE ist von 1000 μs bis 100 μs konstant. Bei 50 μs Impulsabstand ist ein deutlicher Anstieg zu finden, der sein Maximum bei 20 μs hat. Danach erscheint bei 2 μs ein weiteres Maximum. Unter 1 μs bis 100 ns ist die OSEE wieder konstant, aber geringer als im linearen Bereich von 100 μs bis 1000 μs . Bei diesen kurzen Folgezeiten von weniger als 2 μs Dauer erfolgt die Stimulierung durch den zweiten Impuls, bevor der erste seine volle Wirkung entfalten konnte. Daher muß die Ausbeute zurückgehen.

Deutung der gefundenen experimentellen Ergebnisse am Bändermodell

Anregung

Die Anregung ist identisch der bei der Lumineszenz. Während der Absorption energiereicher Strahlung wie UV-Licht, Röntgenstrahlen, Elektronen oder Alphateilchen werden aus dem Valenzband (VB) des Isolator- oder Halbleiterkristalls Elektronen in das unbesetzte Leitungsband (LB) gehoben. Die im LB befindlichen Elektronen verlieren durch Stöße mit dem Gitter ihre Energie und werden recht schnell von einem F-, N-, M-, R-Zentrum oder ähnlicher Haftstelle im Kristall eingefangen. Einige können sich durch thermische Diffusion an Oberflächenhaftstellen festsetzen. Ist die umgebende Temperatur genügend hoch - meist reicht die Zimmertemperatur -, so werden Elektronen thermisch in den Außenraum emittiert. Da sich dies ohne erkennbare zusätzliche äußere Einwirkung ereignet, bezeichnet man diesen Prozeß als "spontane EEE". Die anschließend stimulierten EE stammen aus den lei-

tungsbandnahen Haftstellen. Die Struktur solcher Zentren ist bei den Alkalihalogenidkristallen besonders intensiv von Pohl [16] untersucht worden.

Stimulierung

Die Zufuhr thermischer oder optischer Energie oder auch beider ist notwendig, um Exoelektronen auszulösen. Schon frühzeitig hatte Kramer erkannt, daß die Stimulierungsenergien zur Ablösung von Exoelektronen kristalltypisch sind und sogar ein empfindliches Nachweisverfahren darstellen. Die hierbei gefundenen Energiewerte decken sich vielfach mit denen, die für die thermisch oder optisch stimulierte Lumineszenz gelten [6]. Als charakteristisches Beispiel für ein Alkalihalogenidkristall sei Natriumchlorid betrachtet. Aus eigenen Messungen übereinstimmend mit Literaturwerten [17] wird die EEE aus NaCl an den gleichen Stellen beobachtet, an denen das Extinktionsspektrum von atomar und kolloidal gelöstem Natrium im NaCl-Kristall Maxima hat. Nach der empirisch gefundenen Beziehung von Pohl [16] gilt für das Frequenzmaximum:

$$\nu_{\max} \cdot a^2 = 2,02 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}.$$

Hierbei ist a die Gitterkonstante und beträgt beim NaCl $a = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Mit der Beziehung $\lambda = \frac{c}{\nu}$, wobei λ die Wellenlänge und c die Lichtgeschwindigkeit ist, errechnet sich die Wellenlänge $\lambda = 460 \text{ nm}$. Diese rechnerisch ermittelte Wellenlänge entspricht einer optischen Stimulierungsenergie von $E = 2,7 \text{ eV}$. Die thermische Stimulierung der F-Zentren beim NaCl hat ihr Maximum bei 580°C . Das sind 850°K [18]. Nach dem Wien'schen Verschiebungsgesetz [16],

$$\lambda_{\max} \cdot T = \frac{hc}{4,97 \cdot k} \quad (k = \text{Boltzmannkonstante})$$

wird die Wellenlänge $\lambda = 3,38 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ berechnet. Dieses ist eine infrarote Strahlung. Ihre Energie wird mit $E = h \cdot \nu$

bestimmt und beträgt $E = 0,36$ eV. Sie liegt erheblich unter der optischen Stimulationsenergie. Das ist auch nicht weiter verwunderlich. Bei der Absorption von Licht an den Gitterfehlstellen und der Ablösung eines ihrer Valenzelektronen werden als Folge des Frank-Condon-Prinzips [13] optische Schwingungen im Kristall erzeugt. Diese haben bei gleicher Wellenlänge stets eine größere Frequenz als die akustischen Schwingungen. Auf Grund des Energieerhaltungsgesetzes muß demnach die in den Kristall gesteckte optische Energie größer sein als die thermische, die zu akustischen Gitterschwingungen führt.

Die thermischen Stimulierungsenergien führen zu einer Abschätzung der Haftstellentiefe in den Kristallen. Nach einer Regel von Urbach [19] errechnet sie sich

$$E = \frac{T_{\max}}{500}$$

und nimmt beim NaCl mit $T_{\max} = 850$ °K den Wert $E = 1,7$ eV an. Eine ähnliche Formel existiert von Randall und Wilkens [19]:

$$E = 25 kT_{\max}.$$

Die hiernach errechnete Haftstellentiefe von $E = 1,8$ eV liegt in derselben Größenordnung wie die erste Abschätzung. Diese Haftstellenniveaus liegen über der Fermi-Energie der jeweiligen Isolator-kristalle. Die durch Stimulation aus den Haftstellen befreiten Elektronen sind in das Leitungsband gehoben worden. Der Kinetik der Lumineszenz zufolge können sie auf Aktivatoren zurückfallen, aber auch mit anderen unbesetzten Haftstellen rekombinieren. Beide Möglichkeiten führen aber primär nicht zur EEE.

Schon durch die gespeicherten Elektronen in den Haftstellen verschiebt sich das Fermi-Niveau, erst recht also bei der Stimulation, bei der sich thermalisierte Elektronen im LB befinden. In Isolatoren wie NaCl sind maximal 10^{14} Fehlstellen pro cm^3 vorhanden [16]. Die höchstmögliche Konzentration von Elektronen im LB wird erreicht, wenn alle Haftstellen besetzt wa-

ren und in das LB entleert sind. Das kann aus reaktionskinetischen Gründen niemals möglich sein. Doch soll es als Annahme gedanklich durchgeführt werden. So errechnet sich die Fermi-Energie für diesen Extremfall [13],

$$E_F = \frac{h^2}{8 m_e} \sqrt[3]{n^2} \quad \begin{matrix} (m_e = \text{Elektronenruhemasse,} \\ n = \text{Anzahl freier Elektronen im LB),} \end{matrix}$$

mit den obigen Werten zu $E_F = 6 \cdot 10^{-16}$ erg
bzw. $E_F = 0,6 \cdot 10^{-4}$ eV. Das entspricht einer Entartungstemperatur von $T_0 = 4$ °K nach [13]:

$$T_0 = \frac{E_F}{k}.$$

Es ist hieraus ersichtlich, daß bei der EEE, der Lumineszenz und der Leitfähigkeit in Isolatorokristallen die Boltzmann-statistik angewendet wird.

Daß Oberflächenhaftstellen für die EEE eine unabdingbare Voraussetzung sind, hat Kramer [20] gezeigt. Auch A. Bohun weist auf die EEE aus Tamm'schen Oberflächenenniveaus hin [21]. Scharmann deutet schließlich die genaue Struktur solcher Oberflächenzentren für die EEE als Adsorptionszentren und gibt ihre Struktur an [8].

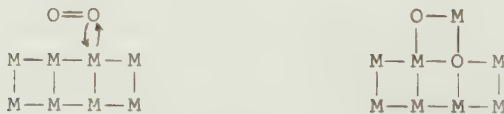


Abb. 12 Oberflächenadsorptionszentren

Um emittiert zu werden, müssen die durch Stimulation in das LB gelangten Elektronen noch in die Oberflächenzentren (OF-Z) gebracht werden. Hierzu bieten sich die während der Stimulation miterzeugten Phononen im Kristallgitter an. Gleichzeitig findet sich die Erklärung für die unterschiedliche Ausbeute

bei thermischer und optischer Stimulation. So erzeugt die thermische Stimulation eine Vielzahl von Phononen, dadurch werden viele EE emittiert. Bei der optischen Stimulation entstehen weniger, aber energiereichere Phononen; daher vollzieht sich das "Ausleuchten" einer exoaktiven Probe langsam. Da die Energie der Phononen recht klein ist (0,01 - 0,03 eV) [22], müssen immer viele beteiligt sein, um Elektronen in OF-Zentren anzuheben. Somit müssen die Elektronen im LB eine bestimmte Aufenthaltsdauer haben. Sie wurde mit der Doppellichtblitzmethode bestimmt. Die gemessenen Zeiten sind $\tau_1 = 3 \cdot 10^{-5}$ s und $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-6}$ s. In der Kinetik der Lumineszenz hat man die temperaturabhängige Übergangswahrscheinlichkeit von der Volumenhaftstelle in das LB

$$\alpha = \alpha(T).$$

Speziell lautet sie:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}.$$

E ist dabei die Energiedifferenz zwischen dem Leitungsband und dem Haftterm, α_0 ist ein Frequenzfaktor, und

$$\alpha = \frac{1}{\tau}$$

ist die gemessene Übergangswahrscheinlichkeit bei einer bestimmten Temperatur. Auch die Energiedifferenz ist gemessen worden. Mit $\Delta E \leq 0,14$ eV ist sie recht gering. Außerdem lag das Emissionszentrum weit oberhalb des Fermi-Niveaus des Kristalls. Denn eine Änderung der Austrittsarbeit mit Gittern unterschiedlichen Potentials (Kupfer und Eisen) bewirkt keine Änderung. Das läßt anschaulich sofort den Schluß zu, daß die Emission aus OF-Zentren kommt. Wird also die gemessene Austrittsarbeit $w = 0,14$ eV gleich der Energiedifferenz des OF-Zentrums zum Außenraum gesetzt, so folgt für den zu berechnenden Frequenzfaktor aus den obigen Gleichungen:

$$\alpha_0 = \frac{1}{\tau} \cdot e^{\frac{E}{kT}}$$

Mit $E = w$, also $E = 0,14 \text{ eV}$, $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ und $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ sowie $k = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV } ^\circ\text{K}^{-1}$ errechnet sich

$$\alpha_{02} = 10^8 \text{ Hz}, \quad (\alpha_{02} = 1,13 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}).$$

Dieser Wert deckt sich sehr gut mit dem von Kriks [23]. Er fand für den Frequenzfaktor aus OF-Zentren bei BeO

$$\alpha_{0j} = 5,5 \cdot 10^8 \text{ Hz}.$$

Die gemessene Zeit $\tau_1 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ ergibt den Frequenzfaktor $\alpha_{01} = 10^7 \text{ Hz}$ ($\alpha_{01} = 9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$). Ein Frequenzfaktor dieser Größenordnung ist in der Literatur nicht zu finden. Zu seiner Erklärung wird das Verhalten der freien Ladungsträger, die als Wirkung der Stimulation durch den Kristall driften, betrachtet. Es sei n die Anzahl der Elektronen im LB und h die Anzahl der in Haftstellen eingefangenen Elektronen. Durch den Lichtblitz von $70 \text{ } \mu\text{s}$ Dauer werden $n_0 = n+h$ Ladungsträger erzeugt. Sie diffundieren im Kristall und werden mit einer - von der Temperatur abhängigen - Zeitkonstanten τ_1 in OF-Zentren wieder eingefangen. Von dort können sie dann mit einer geringeren Zeitkonstanten emittiert werden. Somit entspricht τ_1 einer Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen von den Volumenhaftstellen über das LB zu den OF-Zentren. Bei der EEE entsteht gleichzeitig eine Leitfähigkeit im Kristall [3]. In dem Maße, wie EE emittiert werden, muß die Leitfähigkeit auch herabgesetzt werden. Bei dem durchgeführten Experiment ist die Zeitkonstante $\tau_1 = 30 \text{ } \mu\text{s}$, und die Anzahl der emittierten Elektronen geht bei $70 \text{ } \mu\text{s}$ Blitzdauer auf die Hälfte zurück. Folglich muß auch die Leitfähigkeit im Kristall auf die Hälfte zurückgehen, was identisch mit dem Rückgang des Fotostromes ist. Ist I_0 der Fotostrom zur Zeit $t = 0$ und I der nach t Sekunden, so gilt das exponentielle Abklinggesetz

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_1}}$$

Mit $\frac{I}{I_0} = 0,5$ und $\tau_1 = 30 \mu s$ sowie $t = 70 \mu s$ ist das Gesetz nahezu innerhalb der durch die Meßanordnung vorgegebenen Toleranzen erfüllt.

Mit diesen Ergebnissen läßt sich nun ein differenziertes Bändermodell für die EEE angeben. Bei der Anregung werden durch Absorption energiereicher Strahlung Elektronen über den verbotenen Bereich in das LB gehoben. Nach Diffusion auf die LB-Unterkante werden sie von Haftstellen eingefangen. Durch thermische oder optische Stimulierung werden die Haftzentren über das LB entleert. Unter dem Einfluß von Gitterstößen (Phononen) gelangen sie an die OF-Zentren. Diese OF-Zentren - z.B. Sauerstoffadsorptionszentrum - bilden das exoaktive Zentrum. Von ihm aus werden die EE thermisch in den Außenraum emittiert. Die Struktur solcher OF-Zentren läßt den Schluß zu, daß auch Kristalle mit nicht heteropolarer Bindung exoaktiv sein können.

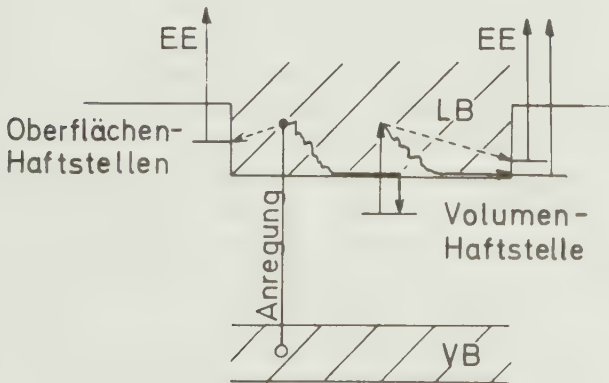


Abb. 13 Bändermodell

Messungen an einem natürlichen Mineral, dem Zahnschmelz

Da die Exoelektronenemission an Oberflächenhaftstellen gebunden ist, muß sie auch bei Kristallen mit homöopolaren Bindungen anzutreffen sein. Das Mineral Apatit steht von seinen Bindungen her gesehen zwischen den Kristallen mit reinen heteropolaren Bindungen und denen mit reinen homöopolaren. Zum anderen hat es als "knochenbildendes" Mineral für höhere Lebewesen eine Schlüsselstellung inne. Seine Substitutionsreihen sind daher häufig Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Besonders gut zugänglich sind die Apatitkristalle, die den Zahnschmelz bilden. Sie sind strahlenförmig um das Zahnbein (Pulpa) angeordnet. An ihrer Oberfläche werden sie durch Kauwirkung mechanisch belastet und durch Nahrungsaufnahme auch chemischen Einwirkungen unterworfen. Ansonsten sind sie mit keinem weiteren Kristall gemischt.

Kenntnis über die Vorgänge an der Schmelzoberfläche ist Grundlage für die Erforschung der Karies. Ihre Ursachen und Behandlungen sind heute Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten. Für die Kristalluntersuchungen gibt es in der Mineralogie vielfältige Verfahren, die leider den Nachteil haben, daß sie nicht an Zähnen innerhalb der Mundhöhle angewendet werden können. Chemische Untersuchungsmethoden haben meist den gleichen Nachteil und sind völlig unbrauchbar, wenn sie geringste Substanzmengen erkennen sollen, wie sie bei Remineralisationsvorgängen am Zahn vorkommen. Wie die nachfolgenden Versuche zeigen werden, kann der physikalische Effekt der EEE zu einem geeigneten diagnostischen Gerät für die Zahnheilkunde werden.

Sämtliche in der Natur vorkommenden Apatite, sei es als Mineral oder als Knochenhartsubstanz, gehören zur gleichen Kristallklasse. Sie sind hexagonal dipyramidale Kristalle [28]. Die chemische Formel der hier untersuchten Apatitreihe ist $\text{Ca}_5 (\text{F,Cl,OH})/(\text{PO}_4)_3$. Das penta-Calcium-triphosphat-Gerüst

wird also mit Fluor, Chlor oder Hydroxid ergänzt. Außer dieser Substitutionsreihe gibt es noch weitere, die aber nicht untersucht wurden. Das penta-Calciumhydroxid-triphosphat wird der Einfachheit halber als Hydroxyl-Apatit bezeichnet, entsprechend dann auch Fluor-Apatit und Chlor-Apatit. Synthetischer Hydroxyl-Apatit ist Ausgangsstoff für Thermo- bzw. Super-Phosphat-Dünger. In den folgenden Versuchen dient der synthetische Hydroxyl-Apatit als Kontrollsubstanz, und er wurde für die entsprechenden Parallelversuche zum Zahnschmelz genommen. Dieses Verfahren macht zeitraubende Serienversuche überflüssig. Von seinem Bindungscharakter her steht der Apatit genau zwischen den Kristallen mit reiner Ionenbindung und denen mit reiner homöopolarer Bindung. Wie jeder nicht ideale Kristall besitzt auch der Hydroxyl-Apatit Haftzentren. Seine EEE nach Röntgenanregung läßt sich leicht mit dem Geigerzähler nachweisen. Genau das gleiche Verhalten zeigt Zahnschmelz. Von verschiedenen gesunden und kariösen extrahierten Zähnen ist jeweils ein auf den Probenhalter passendes Stück Schmelz mit einer Diamantscheibe abgeschliffen worden. Durch Graphitzusatz leitendes Plastilin fixierte die Zahnstücke auf den Probenhaltern. Die Anregung erfolgte mit äquivalenter Röntgendosis. Mit Glühlicht über ein Wärmeschutzfilter wurden die EE stimuliert. Kontrollversuche bewiesen, daß keine zusätzliche EEE von Rückständen der Diamantscheibe vorhanden waren. Einen Einblick in das Emissionsverhalten gibt die Abb. 14. Natürlicher Apatit - sein Fundort ist Stillup in Südtirol -, gesunder und kariöser Zahnschmelz sind nach Röntgenanregung über Kantenfilter optisch stimuliert worden. Diese Filter lassen nur Licht ab einer bestimmten Wellenlänge durch. Der 0,1-Prozentwert der Filter ist auf der Abszisse eingetragen. Die Ordinate gibt die Anzahl der emittierten Elektronen an. Kariöser Schmelz und natürlicher Apatit zeigen gleichen Emissionsverlauf; beide bestehen hauptsächlich aus Hydroxyl-Apatit. Die Emissionsrate beim gesunden Zahnschmelz liegt höher als beim

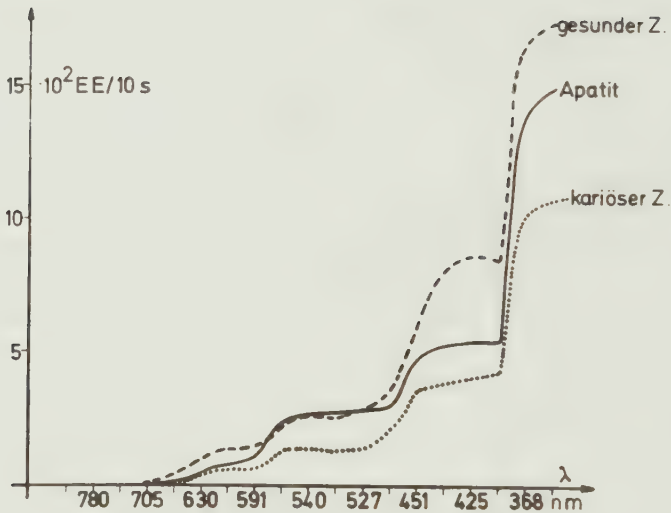


Abb. 14 Über Kantenfilter stimulierter Apatit, gesunder sowie kariöser Zahnschmelz

kariösen. Das hat seine Ursache in den organischen Einschlüssen des kariösen Schmelzes. Da die organischen Einschlüsse wachsen, haben sie viele nicht abgeschlossene Radikale, die die quasi freien EE einfangen. Sie hemmen durch Elektroneneinfang die Emission. Synthetischer Hydroxyl-A. hat die gleiche Kurvenform wie der natürliche. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurde auf seine graphische Darstellung verzichtet. Der gesunde Zahnschmelz enthält Fluor-A., das sich durch das Maximum bei 425 nm Wellenlänge bemerkbar macht. Leider bieten die Kantenfilter wenig differenzierte Aussagen, da sie nur den Beginn einer Emission anzeigen. Ihr großer Vorteil ist ihre hohe Lichtdurchlässigkeit. Eine scheinbar wirre Anhäufung von Emissionsmaxima entsteht, wenn mit Licht über das Interferenzverlauffilter stimuliert wird (Abb. 15). In Abb. 15 und 16

erstrecken sich die Maxima über den gesamten Wellenlängenbereich. Wegen seiner Aktualität wird nur das Emissionsverhalten beim Einbau von Fluor- und Hydroxylionen verfolgt. Eine Klärung sämtlicher Maxima würde auch den Rahmen dieser Arbeit allein aus zeitlichen Gründen sprengen. Obwohl etliche der kleinen Maxima reproduzierbar sind, stammen einige bestimmt aus geringsten Verunreinigungen, die selbst analysenreine Chemikalien haben. Bekanntlich lassen sich mit der EEE noch Mengen von weniger als 10^{-12} g erfassen [6]. Um die Remineralisation an Zahnoberflächen anzuregen, werden Zahnpasten und sogar Trinkwasser mit Fluorverbindungen angereichert. In klinischen Versuchen wurden auch Mundspülungen mit 0,5 %iger Natriumfluorid-Lösung erprobt [24]. Dieses Verfahren wurde bei den hier durchgeführten Untersuchungen angewendet.

Zu einer solchen Fluoranreicherung kam die Zahnschmelzprobe für nur 5 Minuten in eine 0,5 %ige Natriumfluorid-Lösung bei einer Temperatur von 21 °C. Da Apatit und somit auch der Schmelz sehr schwer löslich sind, kann nur ein äußerst geringer Teil der Fluorionen einwirken. Hieraus folgt direkt, wie empfindlich das Verfahren ist. Anschließend kam die Probe auf Filterpapier und wurde sehr gründlich mit destilliertem Wasser gespült. Unter einer Glühlampe wurde sie getrocknet. Dann erst erfolgte Anregung mit Röntgenlicht. Genauso wurde mit der Hydroxylanreicherung verfahren, jedoch war die Natronlauge 2,5 %ig. Selbstverständlich wurde bei diesen Messungen kontrolliert, ob die zugesetzten Chemikalien sowie die Natriumionen für die Verschiebung der OSEE-Maxima verantwortlich waren. Dies kann ausgeschlossen werden, da die Proben auch in wässriger Lösung angeregt wurden. Dissoziiert können weder NaF noch NaOH angeregt werden. Außerdem liegen die Emissionsmaxima bei Na-Verbindungen über 500 nm.

Wie aus den Abb. 17, 18 und 19 klar ersichtlich ist, verschiebt eine Fluoridierung das OSEE-Maximum von 410 nm zu 440 nm und läßt ein Nebenmaximum bei 460 nm entstehen. Fluoridierung bzw.

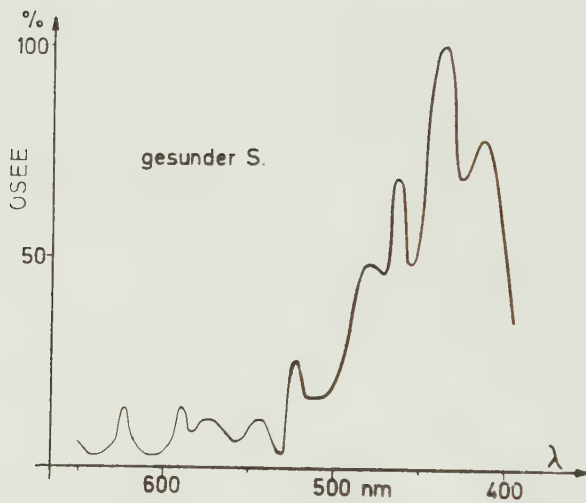


Abb. 15 Gesunder Schmelz

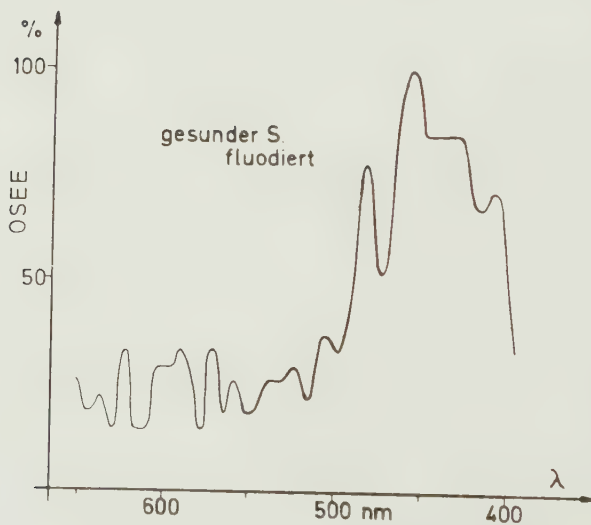


Abb. 16 Gesunder Schmelz fluoridiert

Hydroxylanreicherung bedeutet nichts weiter, als daß die eindiffundierten Ionen andere an Gitterplätzen substituieren oder sich an Gitterfehlstellen anlagern.

Abb. 20, 21 und 22 sind die Kontrollkurven mit synthetischem Apatit. Eine OH-Anreicherung verschiebt das Hauptmaximum etwas, bewirkt aber sonst keine wesentlichen Unterschiede im Kurvenverlauf. Die Fluoridierung läßt dagegen ein Nebenmaximum bei 440 nm entstehen und unterdrückt das zweite Hauptmaximum bei 580 nm erheblich. Diese Beobachtungen decken sich völlig mit den Abb. 17, 18 und 19.

Die hier beschriebenen Untersuchungen lassen sich prinzipiell auf alle möglichen Substitutionen des Apatits anwenden. Mit einer Miniaturisierung des Geigerzählers und mit dessen Betrieb als Durchflußzähler ließen sich auch *in vivo* Versuche an den Molaren durchführen. Auch bedarf es keiner großen Überlegungen mehr, sondern nur noch experimentellen Aufwandes, aus OSEE-Kurven auch quantitative Schlüsse zu ziehen.

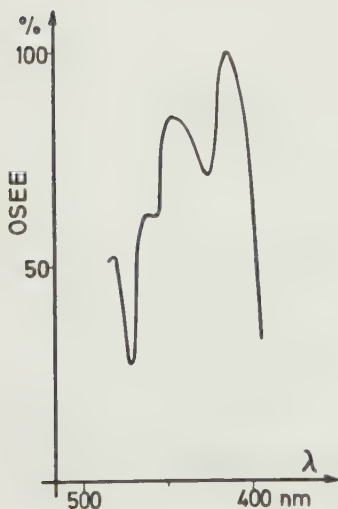


Abb. 17 Gesunder Schmelz

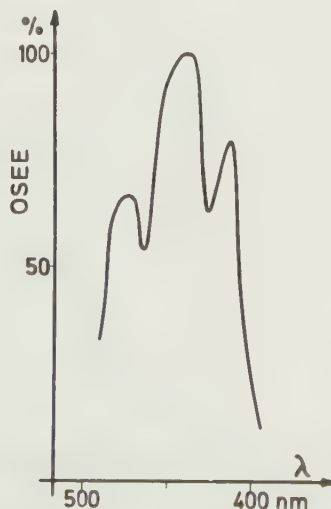


Abb. 18 Fluoridierter Schmelz



Abb. 19 Hydroxylangereicherter Schmelz

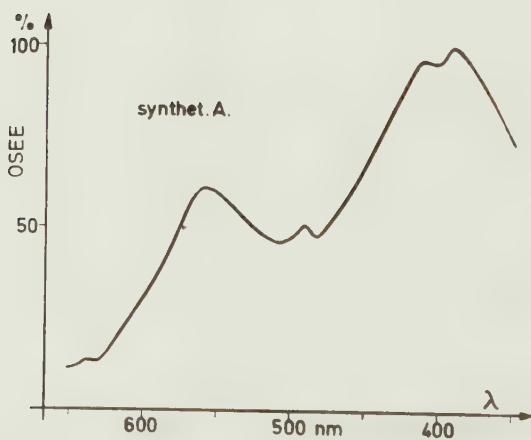


Abb. 20 Synthetischer Apatit

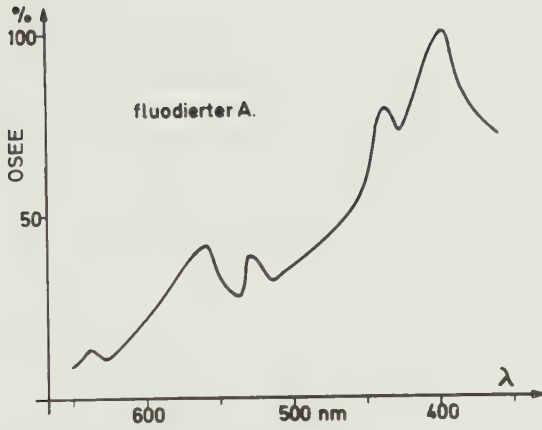


Abb. 21 Fluoridierter Apatit

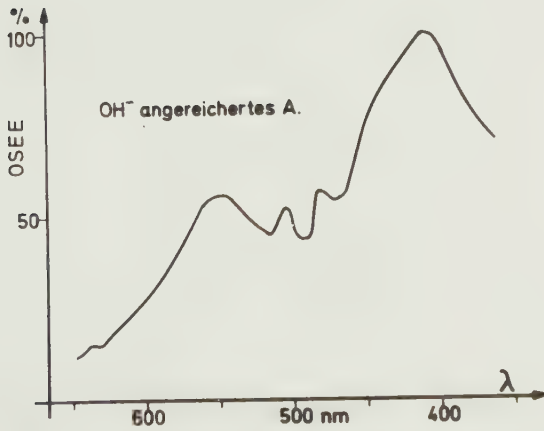


Abb. 22 Mit OH-Ionen angereicherter Apatit

Übergang zu nichtkristallinen, organischen Gewebestrukturen,
dem Kollagen

In seiner Kristallstruktur nicht mehr mit den Ionenkristallen und auch nicht mit dem Apatit vergleichbar ist das Sehnen- gewebe. Es hat einen, wenn auch sehr lockeren, doch kristall- ähnlichen Verband. Der Stoffwechsel in ihm ist bei ausge- wachsenen Organismen sehr gering. Durch seine intra- und in- termolekularen Vernetzungen ist zumindest die theoretische Möglichkeit von Haftzentren für Elektronen gegeben. Die Ver- netzungen sind zudem altersabhängig [25].



Abb. 23 Vernetzung der Protofibrillen nach [16]

Die experimentellen Untersuchungen sind mit dem Ligamentum patellae durchgeführt worden. Es wurde vom Kniescheibenband

präpariert und lag über 24 Stunden nach seiner Präparation in destilliertem Wasser. Es bewirkt, daß die anorganischen Salze in Lösung gehen und somit das Gewebe verlassen. Auf den Probenhalter kam es dann als 1 - 2 mm starke Scheibe. Ein Messing-überwurfring von 10 mm Innendurchmesser sorgte für gute Leitfähigkeit und hielt das Präparat fest. Mit langwelligem Röntgenlicht wurden die Proben angeregt und anschließend mit Glühlicht unter dem Geigerzähler optisch stimuliert. Eine starke EEE wurde beobachtet. Um sicherzugehen, daß die Emission wirklich aus dem Gewebe kommt, wurde eine Probe im Wasser mit Röntgenlicht angeregt. Auch sie zeigte gleiche EEE, ebenso Gewebe, das in 4 %iger Formalinlösung aufbewahrt war. Diese Behandlung übt keinen Einfluß auf die EEE aus. Gelöste Ionenkristalle können nicht angeregt werden. Zur endgültigen Absicherung ist die im Wasser angeregte Probe über Interferenzfilter mit den Wellenlängen stimuliert worden, die bei NaCl, KCl usw. ein Maximum der EEE hervorrufen. Die auftretende Emission ist bei diesen Wellenlängen äußerst gering. Sie steigt erst bei blaugrünem Licht an, wie aus Abb. 24 zu ersehen ist. Dies ist die Abhängigkeit der EEE von der stimulierenden Wellenlänge bei Halogenlicht. Bis auf das Hauptmaximum

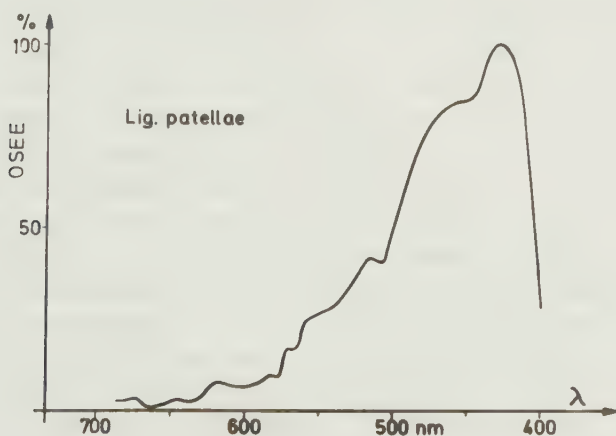


Abb. 24

sind nur kleine Nebenmaxima zu finden. Hierbei muß jedoch daran erinnert werden, daß sämtliche Messungen bei Zimmertemperatur - also recht hoher absoluter Temperatur - durchgeführt wurden. Dabei werden Maxima, die im roten oder infraroten Licht liegen, thermisch bereits als spontane EE emittiert. Nach Nemetschek [26] u.a. erfolgt die intermolekulare Stabilisierung der Dreierschrauben ähnlich der intramolekularen über Wasserstoffbrücken zwischen CO- und NH-Gruppen. Nun ist aber der Abstand zweier benachbarter Protrofibrillen meistens nicht eng genug, um die Wasserstoffbrücken miteinander in Verbindung treten zu lassen. Hier treten Wassermoleküle als Bindungsbrücken hilfreich hinzu. Röntgenographische Untersuchungen wie auch Kernresonanzmessungen [27] ergaben das Bild 23. Hier sind die Wassermoleküle zwischen den Protrofibrillenschraubenförmig angeordnet. Die Beweglichkeit der Wassermoleküle wird weiter noch durch den Einbau von Donator- und Akzeptor-Gruppen der Dreierschrauben eingeengt. Diese Donatoren und Akzeptoren sind Grundbedingung für die EEE, da sie die Haftzentren bilden.

Die Experimente zeigen eindeutig, daß das Kollagen exoaktiv ist. Sein Anregungsspektrum beginnt bereits mit UV-Licht. Daß die Haftzentren der EE im hydratisierten Zwischenbereich der Protrofibrillen liegen, beweist die Tatsache, daß gefriereschnittenen Sehengewebe nicht mehr zur EEE anzuregen ist. Beim Einfrieren wird die regelmäßige Struktur der brückenbildenden Wassermoleküle aufgerissen, da die Kristallisationskräfte größer sind als die Bindung zu den Wasserstoffbrücken. Eine nachträgliche Rehydratisierung führt auch nicht mehr zur Rückbildung des Ordnungszustandes [25].

Die EE-Empfindlichkeit (Abb. 25) vom Kniescheibenband nach Röntgenbestrahlung weist auf die Möglichkeit hin, dieses Gewebe als Dosimetersubstanz zu verwenden. Die Röntgenintensität ist in mA mal s aufgetragen, und die jeweilige Röhrenspannung bildet den Parameter. Das Abbiegen der Kurven bei hohen Inten-

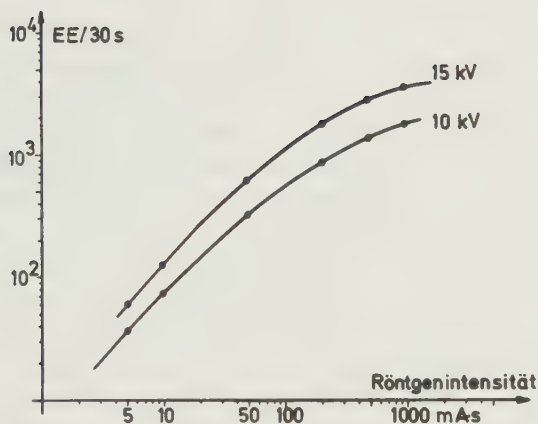


Abb. 25 EE-Empfindlichkeit

sitäten kommt von Aufladungseffekten als Folge von Ionenrückwirkungen des Geigerzählers auf die Probenoberfläche. Abb. 26 zeigt die Ausleuchtcurve, nachdem das Gewebe mit einer Dosis der Größenordnung von nur 0,1 R mit einem Dentalröntgengerät angeregt wurde. Sie liegt dreimal höher als der Zählerrohruntergrund. Daraus folgt direkt, daß bei einer speziellen Dosimeteranordnung noch Röntgendosen von 10 mR nachgewiesen werden könnten. Eine solche Dosismessung könnte bei Strahlenunfällen mit nicht dosimetrisch überwachten Personen angewendet werden. Sie wäre eine zusätzliche Hilfe bei der Festlegung der therapeutischen Maßnahmen.

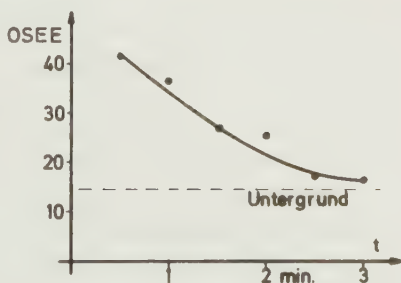


Abb. 26 Ausleuchtcurve von Kollagen

Ausblick

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit ist der Reaktionsmechanismus der Exoelektronenemission erläutert worden. Er zählt zu einem Oberflächeneffekt, der keineswegs auf Ionenkristalle beschränkt ist und in der Natur häufig stattfindet. Mit der Exoelektronenemission Aufbau- und Abbauprozesse bei der Reaktion geringer Substanzmengen an Oberflächen zu analysieren, wird deutlich am Beispiel der Zahnhartsubstanz aufgezeigt. Die Nutzung solcher empfindlichen Nachweisverfahren gestattet in der konservierenden Zahnheilkunde eine Verkürzung von Versuchsreihen zur Kariesprophylaxe von zwei Jahren auf einige Monate. Hinzu kommt der Vorteil, daß bei entsprechender Versuchsanordnung die Untersuchung in vivo durchgeführt werden kann. Bisher wurden die Analysen lediglich an extrahierten Zähnen vorgenommen. Der Nachweis der Exoelektronenemission am Kollagen verführt, in Verbindung gebracht mit dem Auftreten von Elektronenüberschüssen bei biochemischen Reaktionen, zu weitreichenden Spekulationen. Sofort kommen die Gedanken auf mögliche Schädigungen im biochemischen Gleichgewicht von Zellgruppen durch übermäßige Anreicherung von Elektronen unter der Einwirkung ionisierender Strahlung. In einfacher und sehr anschaulicher Form zeigte J. Kramer das Freiwerden von Exoelektronen bei der Hydratation von Chininsulfat. Dieser Prozeß findet bei ca. 60 °C statt und kann daher mit einem offenen Geigerzähler nachgewiesen werden. Hydratation und Dehydratation sind biochemische Fundamentalprozesse in lebenden Zellen. Im Zusammenspiel mit Elektronenspinresonanz- sowie Kernspinresonanzmessungen und anderen Verfahren kann die Exoelektronenemission zur Klärung biochemischer Reaktionen mit herangezogen werden. Ziel weiterer Untersuchungen wäre eine Nachweismethode der Elektronen in wäßriger Lösung. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse lassen auf weitreichendere in der nächsten Zukunft hoffen.

Literaturverzeichnis

- 1 J.Elster, H.Geitel; Ann. Phys. 59 (1896) 487
- 2 H.Curie; Comptes Rendus 129 (1899) 313
- 3 W.C.Röntgen; Ann. Phys. 64 (1921)
- 4 R.W.Pohl; Optik und Atomphysik, Springer-Verlag 1958
- 5 J.Kramer; Zeitschrift f. Physik 129 (1951) 34
- 6 J.Kramer; Acta Phys. Austriaca 10 (1957) Heft 4, 327
- 7 J.Kramer; Z. f. angew. Physik 20 (1966) Heft 5, 411
- 8 A.Scharmann; PTB-Mitteilungen 80 (1970) Nr. 5, 318
- 9 A.Bohun; Czech. J. Phys. B11 (1961) 819
- 10 M.Euler, A.Scharmann; Vortrag O-62 der DPG-Frühjahrstagung
in Münster/Westf. 1973
- 11 F.Kohlrausch; Praktische Physik II, Verlag B.Teubner 1956, 680
- 12 .Küpfmüller; Einf. in die theor. Elektrotechnik, Springer-Verlag 1962
- 13 W.Finkelburg; Einf. in die Atomphysik, Springer-Verlag 1964, 212
- 14 H.E.Fischer, E.Huster, W.Schlenk; Vortrag O-60 sowie
- 15 U.Brunsmann, A.Scharmann; Vortrag O-63 der DPG-Frühjahrstagung
in Münster/Westf. 1973
- 16 R.W.Pohl; siehe 4, 205
- 17 A.Bohun; PTB-Mitteilungen 80 (1970) 320
- 18 A.Bohun; Acta Phys. Austriaca 10 (1957) Heft 4, 358
- 19 N.Riehl; Einf. in die Lumineszenz, Karl Thiernig KG (1971)
- 20 J.Kramer; Z. physikalische Chemie, Neue Folge 25 (1960) 289
- 21 A.Bohun; Czech. Journ. Phys. 4 (1954) 2
- 22 Ch.Kittel; Einf. in die Festkörperphysik,
R.Oldenbourg, J.Wiley 1973, 428
- 23 H.-J.Kriks; PTB-Bericht FMRB-48, Dissertation 1973
- 24 H.F.M.Schmidt; Dtsch. Zahnärzteblatt 10 (1967) 489
- 25 G.Beneke; Altern und Entwicklung Bd. 3 (1971) 1
- 26 Th.Nemetschek; siehe 25, 48
- 27 Th.Nemetschek; Naturwiss. 55 (1968)
- 28 W.Kleber; Einf. in die Kristallografie, VEB-Verlag Technik, Berlin (1959)

Für die Überlassung des Themas danke ich Herrn Prof. Hans Wolter, der durch sein stetes Interesse und seinen Rat die vorliegende Arbeit besonders gefördert hat.

Den Dank für die Einführung in die Problematik und Meßtechnik der Exoelektronen kann ich dem leider verstorbenen Herrn Prof. Johannes Kramer auf diesem Wege nicht mehr mitteilen. Seine Persönlichkeit und die mir gewährte freundliche Aufnahme werden mir immer gegenwärtig sein.

Herrn Prof. Ulrich Schley danke ich für die Arbeitserlaubnis in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig.

Für die Beschaffung der Zahnproben und für ihre wertvollen Hinweise bei der Auswahl der Literatur danke ich den Herren Prof. Jahnke und Prof. H.F.M. Schmidt.

Für die Überlassung des präparierten Kollagens danke ich Herrn Prof. Hort.

Lebenslauf

Am 18.7.1940 wurde ich als Sohn der Eheleute Karl-Heinz und Ilse Gehm in Halle/Saale geboren. Nach Kriegsende siedelte die Familie nach Emmerstedt im Kreis Helmstedt über. Dort besuchte ich vier Jahre die Volksschule, von der ich Ostern 1951 auf das Gymnasium Julianum in Helmstedt überging. Nach unserem Umzug 1952 nach Braunschweig kam ich erst auf das Martino-Katharineum und wechselte 1955 auf die Wilhelm-Raabe-Schule über. Schulabschluß war die Reifeprüfung am 14.2.1961. Nach fünfzehnmonatigem Wehrdienst begann ich mit dem Studium der Physik an der Wilhelms-Universität in Münster. Im Sommersemester 1964 setzte ich das Studium an der Philipps-Universität in Marburg fort. Im Sommersemester 1966 bestand ich die Diplomvorprüfung. Im Wintersemester 1966/67 bewarb ich mich um eine Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. H. Wolter und wurde Mitglied im Institut für Angewandte Physik. Seit dem Sommersemester 1968 nahm ich zusätzlich das Medizinstudium auf. Es folgte im Wintersemester 1968/69 die naturwissenschaftliche Vorprüfung für die Humanmedizin. Meine Diplomarbeit "Ein Verfahren zur Rekonstruktion eines Objektes aus einem mit beschränkter Apertur gemessenen Bilde" beendete ich im Wintersemester 1970/71. Die Diplomhauptprüfung bestand ich am 24.3.1971. Anschließend begann ich mit den experimentellen Arbeiten zu meiner Dissertation. Nach dem Präparierkurs im Wintersemester 1971/72 brach ich das Medizinstudium ab. Seit dem 1.11.1972 bin ich in Hamburg in der Firma Röntgen-Müller - einem Tochterunternehmen der Deutschen Philips GmbH - als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig.

Bisherige Veröffentlichungen:

1. U.Gehm, H.Wolter; Überauflösung eines kleinen Objekts,
Optik Bd. 33 (1971) S. 567-579
2. U.Gehm; Exoelektronendosimetrie mit kollagenem Gewebe,
Proceedings 5. Symposium on Microdosimetrie.1973
Bd. II, Euratom Biologie Division, Eur 5122 d-e-f
S. 917-923

